BADANIA

NAD

KWASEM PROPARGYLOWYM

(propiolowym)

podał

Dr. ERNEST BANDROWSKI.

W KRAKOWIE,
W DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem Ignacego Stelcla.
1881.

Osobne odbicie z Rozpraw Wydz. matem.-przyr. T. IX.

BADANIA
nad kwasem propargylowym (propiolowym)

podał
Dr. Ernest Bandrowski.

I.

W rozprawie p. t. „Kilka słów o propargylanie potasowym $C_3KHO_2 + H_2O$" [1]) opisałem sposób rozkładania się soli C_4KHO_4 w rozczynach wodnych, którego jedynym prawie, a ze wszech miar ciekawym, przetworem jest sól potasowa kwasu p r o p a r g y l o w e g o. Piérwszém i najważniejszém zadaniem mojém było otrzymanie jakąkolwiek drogą wolnego kwasu propargylowego. Połączenie to bowiem nie było dotychczas znane, a według dzisiejszych zapatrywań teoretycznych stanowi ono piérwsze ogniwo homolicznego szeregu wzoru ogólnego $C_nH_{2n-4}O_2$, szeregu mało poznanego, jakkolwiek z wielu względów bardzo ciekawego.

Oczywiście byłoby najlepiéj wydzielić wolny kwas z czystego propargylanu potasowego. Jednakowoż otrzymanie większych ilości czystego propargylanu jest dość ucią-

---

[1]) Rozprawy wydz. mat.-przyr. T. VII.

żliwe, nadto kosztowne, gdyż sól ta bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie; przy częstém przekrystalizowaniu wiele jéj ubywa. Z tego téż powodu obrałem inną metodę, a mianowicie:

Rozczyn obojętny pozostały po rozkładzie soli C_4KHO_4 mięszałem z rozcieńczonym kwasem siarkowym w nadmiarze, a następnie wytrawiałem eterem (niezawierającym wyskoku). Po 24 godzinach zbiérałem warstwy eterowe nad stopionym chlorkiem wapniowym, a po osuszeniu odpędzałem eter w łaźni wodnéj. W kolbce pozostawała ciecz jasno brunatnego koloru, woni ostréj, mocno kwaśnéj, którą następnie destylowałem. Otrzymałem następujące różne części:

I. Do 100° przechodzi przedewszystkiém eter (jeszcze nieodpędzony), jednakowoż około 60° począwszy eter destylujący posiada woń ostrą, bardzo do woni chrzanu zbliżoną. Téj części było najmniéj.

II. Od 100—125° przechodzi ciecz przeźroczysta, słabo kwaśna, lżejsza niż woda, w niéj rozpuszczalna, woni ostréj chrzanowéj.

III. Od 125° ciepłota podnosi się jednostajnie aż do 154°, jednakowoż między 140 a 150° destyluje najwięcéj. Przekrop stanowi ciecz bezbarwną, rozpuszczającą się w wodzie, mocno kwaśną, o woni ostréj zbliżonéj do woni kwasu octowego. Jestto największa część destylatu.

IV. Około 154° ciecz pozostała w kolbce zaczyna się wkrótce rozkładać. Wywiązują się znaczne ilości gazów, a w końcu wydziela się węgiel gąbczasty. Rozkładu tego można jednakowoż uniknąć przerywając destylacyję, skoro termometr wskazuje 154°. Pozostałość w kolbce jest ciemnobrunatną, gęstnieje przy oziębieniu a w końcu zestala się w znacznéj części w kryształki bardzo drobne.

W piérwotnéj zatém destylacyi można rozeznać trzy różne części:

Część wrzącą od 100—125,
„ „ „ 125—154 i
część krystaliczną pozostałą w kolbce. Każdą z tych części oddzielnie badano.

A) Część wrząca w 100—125°. Wymyto ją kilkakrotnie wodą, resztę nierozpuszczoną zebrano nad chlorkiem wapniowym stopionym, poczém destylowano. W ten sposób wydzieliłem, po kilkakrotnéj destylacyi, partyję przechodzącą stale w 117—119. Był to czysty propargylan etylowy $C_3HO_2(C_2H_5)$ (zob. niżéj). Niezawodnie zatém wolny kwas propargylowy rozłożył częściowo eter etylowy (wszak użyty eter nie zawiérał wyskoku). W ten sposób tylko mógł się utworzyć powyższy ester etylowy.

B) Część wrząca od 125—154°. Rozpuszcza się w każdym stosunku w wodzie. Mimo kilkakrotnéj destylacyi nie udało mi się oznaczyć stałego punktu wrzenia. Każda nowa destylacyja przebiega w jednakowy sposób. Ciecz zaczyna wrzeć około 130°, w ciepłocie 144—150° przechodzi najwięcéj, około 154° następuje zawsze rozkład. Przerywając wczas destylacyję, można zapobiedz rozkładowi, natomiast przy oziębieniu nie ma żadnéj krystalizacyi. Niezawodnie odbywa się częściowy rozkład już znacznie poniżéj 154°; ztąd to pochodzi, że nie ma stałego punktu wrzenia, nadto że ciecz z początku bezbarwna przy każdéj nowéj destylacyi mocno brunatnieje.

Nie pozostawało mi, w obec tego zachowania się, nic innego, jak tylko poszczególne części między kilku stopniami przechodzące oddzielnie zbiérać i poddawać rozbiorowi.

Wyniki analiz są następujące:

I. 0·2623 subst. wrzącéj w t. 140—144° dały 0·4843 CO_2,
„ 0·0769 H_2O,

II. 0·2313 „ „ „ 144—150 „ 0.4843 CO_2,
„ 0·0594 H_2O;

III. 0·2615 subst. wrzącéj w t. 150—154° dały 0·4819 CO_2,
„ 0·0772 H_2O;

czyli: otrzymano:

I.	II.	III.
(140—144°)	(144—150°)	(150—154°)
C = 51·51,	50·55,	50·36;
H = 2·85,	3·25,	3·24;

przeciętnie otrzymano:	wzór $C_3H_2O_2$ (k. propar.)	$C_3H_4O_2$ (k. akryl.) wymaga:
C = 50·81,	C = 51·43,	C = 50·00;
H = 3·11,	H = 2·86.	H = 5·55;

Jeżeli otrzymane liczby z wszelkiém prawdopodobieństwem wskazują, iż badana ciecz była czystym kwasem propargylowym, toż wszystkie własności fizyczne i chemiczne, o których niżéj, prawdopodobieństwu temu nadają cechę naukowéj pewności.

C) Pozostałość skrystalizowana po odpędzeniu dwóch poprzednich. Kryształki można z łatwością wydzielić z ługu pokształtnego za pomocą chloroformu, w którym się nie rozpuszczają. Po kilkakrotném przekrystalizowaniu z eteru otrzymałem drobne kryształki białe, łatwo rozpuszczalne w wodzie, wyskoku i eterze. Topią się w + 40°. Zbadałem je ilościowo jako sól ołowiową, którą otrzymuje się za dodaniem octanu ołowiowego do rozczynów wodnych jako osad złożony z drobnych włóknistych kryształków o połysku jedwabistym.

I. 0·1598 subst. dały 0·1399 $PbSO_4$;
II. 0·363 „ „ 0·1859 CO_2,
0·0244 H_2O;
III. 0 2715 „ „ 0·1391 CO_2,
0·0222 H_2O,

czyli: otrzymano:

	I.	II.	III.
Pb =	59·80	—	—

	I.	II.	III.
C =	—	13·97	13·98
H =	—	0·90	0·94.

Liczby te przypominają sól ołowiową kwasu acetylenodwukarbonowego $C_4 O_4 Pb + H_2O$, któréj skład wymaga:

$$Pb = 61{\cdot}42 \quad C = 14{\cdot}24 \quad H = 0{\cdot}62,$$

jakkolwiek zewnętrzna forma badanéj soli była różna. Również i wolny kwas krystalizuje się odmiennie, niż kwas acetylenodwukarbonowy; różni się stanowczo temperaturą topienia (+ 40°), którą kilkakrotnie oznaczono.

Kwestyi téj nie załatwiłem jeszcze, gdyż miałem za mało badanéj substancyi. Późniejsze poszukiwania niewątpliwie rzecz rozjaśnią.

II.

Kwas propargylowy $C_3H_2O_2$ i pochodne.

Kwas propargylowy (propiolowy lub acetylenokarbonowy) stanowi ciecz bezbarwną, przeźroczystą, zestala się w temp. około + 4° na cienkie lubo długie słupki, które się topią w + 6°. Wrze zdaje się około 144°, przyczém częściowo się rozkłada. Posiada woń przypominającą bezwodny kwas octowy, jednakowoż bardziéj ostrą, piekącą. Rozpuszcza się z łatwością w wodzie, wyskoku, eterze i chloroformie. Na powietrzu żółknieje, w końcu brunatnieje, niezawodnie w skutek utlennienia (jak kwasy szeregu $C_n H_{2n-2} O_2$). W rozczynie amonijakalnym azotanu srébrowego sprawia osad krystaliczny; są to lśniące, jedwabiste łuski, nadzwyczaj szybko się rozkładające. Przy ogrzaniu lub silném uderzeniu, osad ten gwałtownie wybucha. Również w rozczynie amonijakalnym chlorku miedziawego ($Cu_2 Cl_2$) tworzy kwas propargylowy osad z początku zielony, późniéj brunatny, zawsze jednak bezkształtny, rozkładający się na powietrzu. Przy ogrzaniu silnie wybucha.

Opisane osady: srébrowy i miedziawy wykazują istotę kwasu propargylowego. Należy on do szeregu połączeń pochodnych acetylenu, zawiérających co najmniéj jedną grupę CH. Wszystkie one dają podobne osady. Jako charakterystyczne znamiona kwasu propargylowego należy przytoczyć zachowanie się jego względem soli rtęciowych, srébrowych i platynowych.

W rozczynach soli rtęciowych ($HgCl_2$) sprawia kwas propargylowy osad biały, który jednakowoż szybko czernieje; po zagotowaniu znajduje się na dnie probówki osad szary rtęci metalicznéj. Tak samo działają na sole rtęciowe kwas mrówkowy, chlorek cynawy itp.

W solach srébrowych tworzy się za dodaniem kwasu propargylowego osad biały, który wkrótce żółknieje, a przy słabém ogrzewaniu wydziela się na ścianach probówki srébro metaliczne, jako cienka powłoka zwierciedląca.

Nareszcie rozczyn chlorku platynowego zmięszany z kwasem propargylowym, brunatnieje. Przy ogrzaniu staje się czarnym, a w końcu zbierają się na dnie probówki cząstki gąbczaste, niezawodnie platyny metalicznéj.

Działania przytoczone łatwo zrozumieć; wszakżesz nie są bez analogii. Kwas propargylowy utlennia się kosztem soli rtęciowych, srébrowych lub platynowych, skutkiem czego wydzielają się wolne metale.

Propargylan etylowy czyli ester etylowy kwasu propargylowego $C_3HO_2(C_2H_5)$. Otrzymać go można z łatwością, ogrzéwając kwas propargylowy z bezwodnym wyskokiem w obecności 1 części stężonego kwasu siarkowego. Mięszaninę oziębioną wléwa się do zimnéj wody; na powiérzchni zbiéra się ciecz żółtawa woni nadzwyczaj ostréj, piekącéj (zbliżonéj do woni chrzanu), którą po przemyciu wodą, węglanem sodowym i wysuszeniu za pomocą stopionego chlorku wapniowego destylowano.

Cała prawie ilość przechodzi w 117—119°.

0·2445 subst. dały 0·5423 CO_2,

„ 0·1288 H_2O;

czyli otrzymano:	wzór $C_3HO_2(C_2H_5)$ wymaga:
C = 60·49,	C = 61·21,
H = 5·02,	H = 6·12.

Oznaczyłem również gęstość pary metodą Hoffmana: Przy następujących danych:

S = 0·0857
V = 104·7
B = 728
H = 533
t = (ciepłota wrzącego ksylolu) = 137·5
t′ = („ pokojowa) = 17·5
T = (prężność par rtęci) = 3·00 mm.

otrzymano:	wzór $C_3HO_2(C_2H_5)$ wymaga:
D = 3·47	D = 3·39.

Nie ulega wątpliwości, że ciężar drobinowy esteru etylowego wyraża się wzorem $C_3HO_2(C_2H_5)$, a ztąd, że wzór $C_3H_2O_2$ odpowiada istotnéj wielkości drobinowéj kwasu propargylowego.

Ester etylowy (propargylan etylowy) $C_3HO_2(C_2H_5)$ stanowi ciecz bezbarwną, któréj dotychczas nie udało mi się zestalić. Wrze stale w ciepłocie 117—119°; nie rozpuszcza się w wodzie, z łatwością w wyskoku, eterze, chloroformie. Woń posiada przenikliwą, piekącą (przypominającą chrzan). Pochłania brom. W amoniakalnym rozczynie azotanu srébrowego sprawia osad biały, krystaliczny, szybko się rozkładający. Z rozczynu amoniakalnego chlorku miedziawego wytrąca osad, w wyraźne ośmiościanki skrystalizowany, barwy żółto-zielonéj, jednakowoż dość szybko ulegający rozkładowi. Osady te wybuchają przy ogrzaniu.

Sole kwasu propargylowego (propargylany) otrzymywałem zobojętniając węglanami rozczyn wodny wolnego

kwasu. Sól amonowa, sodowa, wapniowa, strontowa, barowa i cynkowa stanowią ciała drobne krystaliczne, nadzwyczaj łatwo rozpuszczalne w wodzie. Nad kwasem siarkowym wietrzeją, zawiérają zatém wodę krystalizacyjną. Przy słabém ogrzaniu lub téż przy dalszém pozostawaniu na powietrzu rozkładają się. Z powodu téj nietrwałości niezawodnie analizy tych soli nie wypadały zgodnie z teoryją, zostawiam przeto wiadomość o nich do przyszłéj monografii.

Kwas propargylowy w obec wodoru w chwili wywiązania się.

Na rozczyn wodny kwasu propargylowego działałem wodorem in st. nas. (wywiązanym z rtęci sodowéj 1%). Po skończoném działaniu destylowano przesączony rozczyn z rozcieńczonym kwasem siarkowym, aż ciecz przechodząca nie oddziaływała kwaśno. Przekrop zobojętniono węglanem barowym, a przesącz odparowano zwolna w łaźni wodnéj. Wydzieliły się duże, dobrze wykształcone kryształy, których analiza wykazała, co następuje:

I. 1·0042 subst. utraciły przy 110° 0·0588 H_2O,
II. 0·3636 „ osuszonéj na powietrzu dały 0·282 $BaSO_4$,
III. 0·2794 „ „ w 110° dały 0·2320 $BaSO_4$,

czyli otrzymano: wzór $(C_3H_5O_2)_2$ Ba + H_2O wymaga:

I.	II.	
H_2O = 5·85,		H_2O = 5·98,
Ba	— 45·59,	Ba = 45·15.

III.	wzór $(C_3H_5O_2)_2$ Ba wymaga:
Ba = 49·10,	Ba = 48·43.

A więc kryształy badane były czystym propionianem barowym; czyli, kwas propargylowy przechodzi także działaniem wodoru in st. nas. na kwas propionowy, w ślad wzoru:

$$C_3H_2O_2 + 2H_2 = C_3H_6O_2$$

kwas propargylowy, kwas propionowy.

Działanie bromu na kwas propargylowy.

Kwas propargylowy wolny pochłania brom nadzwyczaj szybko; rozczyn czerwony w jednéj chwili się odbarwia, przyczém mocno się ogrzéwa, niekiedy aż do wrzenia; równocześnie wywięzują się znaczne ilości bromowodu. Po skończoném działaniu powstaje ciecz gęsta, oleista, bezbarwna, trudno rozpuszczalna w wodzie zimnéj, łatwo w gorącéj; z rozczynu tego wydziela się przy oziębieniu napowrót jako ciecz oleista, cięższa niż woda; nie zestala się w 0°, około 180° zaczyna destylować, jednakowoż w znacznéj części rozkłada się; wywiązuje się dużo gazów, mianowicie bromowodu i bromu obok pary wodnéj, a równocześnie przechodzi ciecz bezbarwna, która zwolna zestala się w piękne kryształy kwasu dwubromoakrylowego. Nareszcie należy dodać, iż pierwotna ciecz oleista ulega rozkładowi, skoro dłuższy czas pozostaje na powietrzu. Na ścianach bowiem (otwartego) naczynia pojawia się nadzwyczaj lekki, pulchny nalot, złożony z drobniutkich kryształków, które się topią już około + 30°; równocześnie ciecz pozostała brunatnieje. Analizy piérwotnéj cieczy, jako téż wspomnianego nalotu nie dały zgodnych rezultatów.

Z danych tych wnoszę, iż na wolny kwas propargylowy działa brom nadzwyczaj energicznie. Obok kwasu dwubromoakrylowego, jako prawidłowego przetworu, powstającego w ślad wzoru:

$$C_3H_2O_2 + Br_2 = C_3H_2Br_2O_2$$

tworzą się inne, bardziéj złożone.

Natomiast można działanie ujednostajnić, gdy brom zagęszczamy w rozczynach wodnych kwasu propargylowego. Reakcyja przebiega daleko wolniéj, nie wydziela się wcale (lub tylko w nieznacznych ilościach) bromowodór; na dnie naczynia zbiéra się ciecz oleista, która przy odparowaniu wody i następném oziębieniu zestala się

w piękne kryształki. Po jednorazowém przekrystalizowaniu z eteru oznaczono w nich węgiel i wód.

0·2158 subst. dały 0·1214 CO_2,
„ 0·0200 H_2O;

czyli otrzymano:	wzór $C_3H_2Br_2O_2$ wymaga:
C = 15·34,	C = 15·65,
H = 1·02,	H = 0·87.

Kryształy te topią się w 85—86° i w ogóle posiadają wszystkie własności kwasu dwubromoakrylowego [1]).

Kwas chlorakrylowy $C_3H_3ClO_2$.

Kwas propargylowy rozpuszcza się w dymiącym kwasie solnym. Po pewnym czasie wydzielają się kryształy pod postacią łusek o zapachu tłustawym, który utracają po jednorazowém przekrystalizowaniu. Topią się w 84°; ulatniają się zwolna na powietrzu.

0·154 subst. dały 0·1903 CO_2,
0·0392 H_2O,

czyli otrzymano:	wzór $C_3H_3ClO_2$ wymaga:
C = 33·60,	C = 33·80,
H = 2·82,	H = 2·82.

Utworzył się zatém w ślad wzoru:

$$C_3H_2O_2 + HCl = C_3H_3ClO_3$$

kwas chloroakrylowy otrzymany przez Wallacha [2]) z chloralidu.

Kwas bromoakrylowy $C_3H_3BrO_2$.

Tworzy się działaniem kwasu bromowodowego w ten sam sposób, co kwas chloroakrylowy. Są to białe kryształki (słupki) rozpuszczalne w wyskoku, wodzie i eterze. Topiły się w ciepł. + 53°.

0·199 subst. dały 0·1730 CO_2,
0·0338 H_2O,

[1]) *Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 195, 70.*

[2]) „ „ „ „ „ „ *193, 28.*

otrzymano:	wzór $C_3H_3BrO_2$ wymaga:
C = 23·70,	C = 23·80,
H = 1·89,	H = 1·99.

Sądząc po własnościach był to kwas bromoakrylowy [1]) Wallacha. Jednakowoż kwas Wallacha topi się w + 115—116°; mój kwas zaś w + 53°; nie rozkłada się na powietrzu, nie był zatém kwasem bromoakrylowym Tallensa [2]). Różnicę tę wyjaśnią późniejsze badania.

Zachowanie się kwasu propargylowego w obec wodoru, bromu i kwasów HR wykazuje dowodnie, iż przysłuża mu wzór rozwinięty:

$$CH.C.CO.OH.$$

że jest w istocie piérwszém ogniwem homologicznego szeregu $C_nH_{2n}HO_2$. Po nim następuje kwas tetrolowy $C_4H_4O_2$ itd.

III.

W rozprawie, przytoczonéj na początku niniejszéj, wykazałem, że wolny kwas acetylenodwukarbonowy rozkłada się przeważnie w ślad wzoru:

$$C_4H_2O_4 = CO_2 + C_3H_2O_2.$$

Oznaczałem ilościowo bezwodnik węglowy wywiązujący się przy rozkładzie soli kwaśnéj potasowéj C_4KHO_4; liczby otrzymane są następujące:

0·534 subst.	wywiązały	0·1599 CO_2	= 28·05 %,
1·053 „	„	0·2870 „	= 27·25 „,
0·750 „	„	0·2055 „	= 27·40 „,

czyli przeciętnie wywiązuje

jedna drobina C_4KHO_4 27·56% CO_2;

podczas gdy równanie

$C_4KHO_4 = C_3KHO_2 + CO_2$ wymaga 28·95% CO_2.

---

[1]) *Ann. d. Ch. u. Ph. 193, 57.*

[2]) „ „ „ „ „ *171, 333.*

Widocznie zatém sól potasowa C_4KHO_4 rozkłada się w ten sam sposób, co i wolny kwas $C_4H_2O_4$; w obu jednak przypadkach otrzymałem dla bezwodnika węglowego liczby tylko zbliżone do teoryi, w obu brakują do teoryi mniéj więcéj 2 jednostki procentowe. Niedostateczność ta musi mieć swoją przyczynę, musi być oznaką pewnego lubo podrzędnego, w obu przypadkach jednakowego działania ubocznego, za czém nareszcie przemawiają niektóre fakta. I tak:

We wspomnianéj na początku rozprawie zaznaczyłem: że *a)* z rozkładu kwasu acetylenodwukarbonowego wynika ciecz kwaśna woni octowéj (niezawodnie kwas propargylowy) obok małych ilości kryształków grudkowatych topiących się w 154°; że *b)* z rozczynów rozkładowych soli C_4KHO_4 wydzielają się najsamprzód kryształy propargylanu potasowego, przy końcu zaś sól potasowa zawiérająca mniéj węgla a więcéj potasu. Obecnie skonstatowałem, że *c)* gaz wydzielający się przy rozkładzie, bądźto wolnego kwasu $C_4H_2O_4$, bądź jego soli potasowéj C_4KHO_4, nie jest tylko bezwodnikiem węglowym; towarzyszy mu jakaś domieszka gazowa woni ostréj i nieprzyjemnéj. Pokazało się daléj, że gaz ten po przemyciu w stężonym potażu żrącym, a więc po odjęciu bezwodnika węglowego, sprawia osad czerwono brunatny w rozczynie amoniakalnym chlorku miedziawego, zaś osad żółtawy w takimże rozczynie azotanu srébrowego. Osady te wybuchały przy ogrzaniu lub uderzeniu i całém wejrzeniem przypominały osady, jakie w tych samych warunkach tworzy acetylen. Domieszkę zatém bezwodnika węglowego tworzy acetylen.

W obec tych faktów istnienie działania ubocznego nie ulega wątpliwości, lecz jakie ono jest? Na to pytanie nie mogę na razie odpowiedzieć, podnoszę jednakowoż następujące fakta:

Zauważyłem, że acetylen wywiązuje się przedewszystkiém przy końcu rozkładu; im dłużéj ogrzéwa się rozczyn soli potasowéj C_4KHO_4, tém więcéj otrzymuje się acetylenu, a rozczyn staje się coraz bardziéj alkalicznym i silnie burzy z kwasami. Doświadczenie wykazało daléj, iż propargylan potasowy rozkłada się przy gotowaniu z wodą; uchodzą znaczne ilości acetylenu i bezwodnika węglowego; w rozczynie tworzą się znaczne ilości węglanu potasowego. Rozkład ten możnaby wyrazić wzorem:

$$2C_3KHO_2 = K_2CO_3 + CO_2 + 2C_2H_2 + H_2O.$$

Fakta te każą się domyślać, że działanie uboczne jest raczéj dalszym ciągiem głównego. Lecz wtedy zapytać należy: *a)* dla czego ilość bezwodnika węglowego wywiązanego nie dochodzi do teoretycznéj o 2 jednostki procentowe; *b)* co znaczą grudkowate kryształki topiące się w + 154°, powstałe z kwasu $C_4H_2O_4$ i drobne kryształki białe o p. t. + 40° otrzymane z kwaśnéj soli C_4KHO_4?

Na te pytania trzebaby odpowiedzieć na razie przypuszczeniami, które nie miałyby może żadnéj wartości, dla tego téż pozostawiam je jako temat do przyszłych poszukiwań.

Kraków — pracownia analityczna instytutu techniczno-przemysłowego, w Lipcu 1881 r.